

DOCUMENT 1/1  
DOCUMENT NUMBER  
@: unavailable

1. JP,2000-272019,A

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-272019

(43)Date of publication of application : 03.10.2000

(51)Int.Cl. B29C 67/20  
C08J 9/00  
C08J 9/28  
C08L 23/02  
H01M 2/16  
// B29K 23:00  
B29K105:04

(21)Application number : 11-085586

(71)Applicant : NITTO  
DENKO  
CORP  
(72)Inventor : ICHIKAWA  
TOMOAKI  
OIZUMI  
SHINICHI  
YAMAMOTO  
KAZUNARI  
NOMI  
TOSHISUKE

(22)Date of filing : 29.03.1999

### (54) PRODUCTION OF POROUS FILM

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a porous film which is high in strength and low in heat shrinkage and is applicable to a separator for a secondary cell.

SOLUTION: In a method for producing a porous film in which a polyolefin resin containing an ultra-high molecular weight polyolefin resin is heated in a solvent, dissolved, kneaded, molded into gelatinous sheet 0.5-20 mm in thickness, rolled, stretched biaxially, and desolvated, a total draw ratio defined by the product of a roll ratio and a draw ratio is adjusted at 50-400 in terms of an area ratio, and the ratio of roll ratio/draw ratio is adjusted at 1-15.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

BACK

NEXT

MENU

SEARCH

HELP

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The polyolefin resin containing the amount polyolefin resin of super-macromolecules is heated in a solvent. In the manufacture method of the fine porous membrane which rolls out and carries out biaxial stretching and carries out deliquoring processing after making it dissolve, considering as a kneading object and fabricating this on a gel sheet with a thickness of 0.5–20mm The method characterized by making a rolling scale factor / draw magnification ratio into the range of 1–15 while making into the 50 to 400 times as many range as this the total draw magnification defined by the product of the above-mentioned rolling scale factor and draw magnification for an area scale factor.

[Claim 2] A gel sheet is rolled out in thickness of 0.1–3mm at the temperature of the range of 100–125 degrees C. Consider as a rolling film and biaxial stretching of this is carried out at the temperature of the same range as the above. After considering as an oriented film and deliquoring this, the heat setting of the obtained film is carried out at the temperature of the range of 80–140 degrees C. The way according to claim 1 the rate of a thermal contraction when per the thickness of 10–60 micrometers and 25 micrometers of thickness thrusting, and heating for 1 hour at 700 or more gves of intensity, 30 – 60% of void contents, and 105 degrees C obtains the fine porous membrane which is 10% or less in area rate of change.

[Claim 3] Weight average molecular weight  $1 \times 10^6$  10 – 30 % of the weight of polyolefin resin and 70 – 90 % of the weight of solvents containing the 1 % of the weight or more of the above amount polyolefin resin of super-macromolecules are heated. The above-mentioned polyolefin resin is dissolved into the above-mentioned solvent, and the obtained solution is kneaded at the temperature of the range of 115–185 degrees C. subsequently The method according to claim 1 or 2 of fabricating on a sheet and obtaining a gel sheet, while cooling to the temperature below the congealing point of the solvent using the kneading object which cooled to the temperature below the congealing point of the used solvent, or was obtained, after fabricating the obtained kneading object on a sheet.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-272019

(P2000-272019A)

(43) 公開日 平成12年10月3日 (2000. 10. 3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 2 9 C 67/20		B 2 9 C 67/20	B 4 F 0 7 4
C 0 8 J 9/00	C E S	C 0 8 J 9/00	C E S A 4 J 0 0 2
9/28	C E S	9/28	C E S 5 H 0 2 1
C 0 8 L 23/02		C 0 8 L 23/02	
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-85586

(22) 出願日 平成11年3月29日 (1999. 3. 29)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 市川 智昭

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72) 発明者 大泉 新一

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(74) 代理人 100079120

弁理士 牧野 逸郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微多孔膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高強度と低熱収縮性とを兼ね備えており、従って、二次電池用セパレータとして好適に用いることができる微多孔膜の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明によれば、超高分子量ポリオレフィン樹脂を含むポリオレフィン樹脂を溶媒中で加熱、溶解させて、混練り物とし、これを厚み0.5～20mmのゲル状シートに成形した後、圧延し、二軸延伸し、脱溶媒処理する微多孔膜の製造方法において、上記圧延倍率と延伸倍率との積で定義される総延伸倍率を面積倍率にて50～400倍の範囲とすると共に、圧延倍率/延伸倍率比を1～15の範囲とすることを特徴とする方法が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】超高分子量ポリオレフィン樹脂を含むポリオレフィン樹脂を溶媒中で加熱、溶解させて、混練り物とし、これを厚み0.5～20mmのゲル状シートに成形した後、圧延し、二軸延伸し、脱溶媒処理する微多孔膜の製造方法において、上記圧延倍率と延伸倍率との積で定義される総延伸倍率を面積倍率にて50～400倍の範囲とすると共に、圧延倍率／延伸倍率比を1～15の範囲とすることを特徴とする方法。

【請求項2】100～125℃の範囲の温度にてゲル状シートを厚み0.1～3mmに圧延して、圧延フィルムとし、これを上記と同じ範囲の温度にて二軸延伸して、延伸フィルムとし、これを脱溶媒した後、得られたフィルムを80～140℃の範囲の温度にてヒートセットして、厚み10～60μm、膜厚25μm当たりの突き刺し強度700gf以上、空孔率30～60%、105℃で1時間加熱したときの熱収縮率が面積変化率にて10%以下である微多孔膜を得る請求項1に記載の方法。

【請求項3】重量平均分子量 $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量ポリオレフィン樹脂1重量%以上を含むポリオレフィン樹脂10～30重量%と溶媒70～90重量%とを加熱し、上記ポリオレフィン樹脂を上記溶媒中に溶解させ、得られた溶液を115～185℃の範囲の温度で混練りし、次いで、得られた混練り物をシートに成形した後、用いた溶媒の凝固点以下の温度まで冷却するか、又は得られた混練り物を用いた溶媒の凝固点以下の温度まで冷却しながら、シートに成形して、ゲル状シートを得る請求項1又は2に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池用セパレータや、各種フィルター、分離膜等に用いられる微多孔膜の製造方法に関し、詳しくは、超高分子量ポリオレフィン樹脂を含むポリオレフィン樹脂からなり、突き刺し強度と透過性にすぐれると共に、熱収縮率が小さいので、電池用セパレータとして用いた場合、電池の内部温度が上昇した際にも、寸法変化が小さく、かくして、安全性の高い電池を得ることができる微多孔膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、種々の電池が実用に供されているが、最近、電子機器のコードレス化等に対応するために、軽量で、高起電力、高エネルギーを得ることができ、しかも、自己放電が少ないリチウム電池が注目を集めている。例えば、円筒形リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノートブックパソコン用として、多量に用いられており、更に、今後、電気自動車用バッテリーとして期待されている。

【0003】このようなリチウム電池の負極材料としては、金属リチウムをはじめ、リチウム合金やリチウムイ

オンを吸蔵放出できる炭素材料のような層間化合物を挙げることができる。他方、正極材料としては、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄等の遷移金属の酸化物やこれら遷移金属とリチウムとの複合酸化物を挙げることができる。

【0004】一般に、このようなリチウム電池においては、上述したような正極と負極との間に、それら電極間の短絡を防止するためにセパレータが設けられている。このようなセパレータとしては、通常、正極負極間のイオンの透過性を確保するために、多数の微細孔を有する微多孔膜が用いられているが、このようなセパレータ用微多孔膜には、電池特性に関係して、種々の特性が要求され、なかでも、高強度で高空孔率であり、更に、温度上昇時の寸法安定性にすぐれることが重要な要求特性である。

【0005】微多孔膜が高強度であることは、電池の組立作業性の向上や内部短絡不良率の低下に貢献し、更に、セパレータの薄膜化による容量の向上に繋がる。微多孔膜が高空孔率を有することは、セパレータとしてのイオン透過性を向上させ、充放電特性、特に、高電流密度での充放電特性を向上させる。更に、熱収縮性が小さいことは、電池が何らかの異常によって、内部温度が上昇した際にも、セパレータの寸法変化が小さく、従って、電極の内部短絡を防止するので、電池の安全性を高めることができる。

【0006】このような微多孔膜の製造方法として、従来、超高分子量ポリオレフィン樹脂を含むポリオレフィン樹脂を溶媒中、加熱し、溶解させて、混練り物とし、これからゲル状シートを調製し、延伸し、脱溶媒する

等、種々、提案されている。

【0007】そのなかで、熱収縮性の小さい微多孔膜の製造方法として、例えば、特開平9-12756号公報には、超高分子量ポリオレフィン樹脂を含むポリオレフィン樹脂を上述したようにしてゲル状シートに成形し、これを延伸し、脱溶媒した後、所定の温度で熱固定（ヒートセット）する方法が提案されている。しかし、上記公報には、延伸倍率を高々25倍程度とした微多孔膜が記載されているにすぎず、そのような微多孔膜は、上記熱固定によって、ある程度、熱収縮率を小さくすることはできるが、延伸倍率が低いために、得られる微多孔膜は、強度が十分ではない。

【0008】特開平10-7831号公報には、架橋させたポリエチレン樹脂を用いることによって、得られる微多孔膜の熱収縮性を小さくしているものの、架橋ポリエチレン樹脂は、高濃度の混練り物とすることができず、従って、同様に、高強度の膜を得ることができない。特開平6-240043号公報には、延伸処理を省略することによって、得られる微多孔膜の熱収縮性を小さくするものであり、容易に予想されるように、強度は著しく低い。

【0009】このように、従来、高強度と低熱収縮性とを兼ね備えた微多孔膜は知られていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、微多孔膜における上述したような問題を解決するためになされたものであって、高強度と低熱収縮性とを兼ね備えており、従って、二次電池用セパレータとして好適に用いることができる微多孔膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【問題を解決するための手段】本発明によれば、超高分子量ポリオレフィン樹脂を含むポリオレフィン樹脂を溶媒中で加熱、溶解させて、混練り物とし、これを厚み0.5～20mmのゲル状シートに成形した後、圧延し、二軸延伸し、脱溶媒処理する微多孔膜の製造方法において、上記圧延倍率と延伸倍率との積で定義される総延伸倍率を面積倍率にて50～400倍の範囲とすると共に、圧延倍率／延伸倍率比を1～15の範囲とすることを特徴とする方法が提供される。

【0012】本発明によれば、好ましくは、100～125℃の範囲の温度にて上記ゲル状シートを厚み0.1～3mmに圧延して、圧延フィルムとし、これを上記と同じ範囲の温度にて二軸延伸して、延伸フィルムとし、これを脱溶媒した後、得られたフィルムを80～140℃の範囲の温度にてヒートセットして、厚み10～60μm、膜厚25μm当たりの突き刺し強度700gf以上、空孔率30～60%、105℃で1時間加熱したときの熱収縮率が面積変化率にて10%以下である微多孔膜を得る。

【0013】上記ゲル状シートは、好ましくは、本発明に従って、重量平均分子量 $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量ポリオレフィン樹脂1重量%以上を含むポリオレフィン樹脂10～30重量%と溶媒70～90重量%とを加熱し、上記ポリオレフィン樹脂を上記溶媒中に溶解させ、得られた溶液を115～185℃の範囲の温度で混練りし、次いで、得られた混練り物をシートに成形した後、用いた溶媒の凝固点以下の温度まで冷却するか、又は得られた混練り物を用いた溶媒の凝固点以下の温度まで冷却しながら、シートに成形することによって得ることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明において用いる微多孔膜のための素材は、超高分子量ポリオレフィン樹脂を含むポリオレフィン樹脂であって、好ましくは、重量平均分子量が $1 \times 10^6$ 以上の超高分子量ポリオレフィン樹脂1重量%以上を含むポリオレフィン樹脂であり、より好ましくは、超高分子量ポリオレフィン樹脂を5重量%以上、特に好ましくは、50～100重量%の範囲で含むポリオレフィン樹脂である。

【0015】ポリオレフィン樹脂における超高分子量ポ

リオレフィン樹脂の割合が1重量%よりも少ないときは、超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いが少なく、得られる微多孔膜が十分な強度をもたない。このような超高分子量ポリオレフィン樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単独重合体、共重合体又はこれらの混合物を挙げることができる。しかし、なかでも、本発明においては、特に、超高分子量ポリエチレン樹脂が好ましく用いられる。

10 【0016】ポリオレフィン樹脂において、超高分子量ポリオレフィン樹脂以外のポリオレフィン樹脂は、重量平均分子量が、通常、 $1 \times 10^6$ 未満、 $1 \times 10^4$ 以上のものであり、好ましくは、重量平均分子量が $5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^4$ の範囲であるものである。このようなポリオレフィン樹脂としても、上述したと同じく、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単独重合体、共重合体又はこれらの混合物を挙げることができるが、なかでも、高密度ポリエチレンや低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等が好ましい。

【0017】本発明によれば、好ましくは、上記ポリオレフィン樹脂10～30重量%と溶媒70～90重量%とを加熱し、上記ポリオレフィン樹脂を上記溶媒中に溶解させ、得られた溶液を115～185℃の範囲の温度で混練りして、混練り物を調製する。

【0018】上記溶媒としては、上記ポリオレフィン樹脂をよく溶解すると共に、凝固点が-10℃以下のものであれば、特に、限定されるものではないが、特に、本発明においては、凝固点が-10℃から-45℃の範囲のものが好ましく用いられる。そのような溶媒の好ましい具体例として、例えば、デカン、デカリン、流動パラフィン等の脂肪族又は環式炭化水素や、凝固点がこれらに対応する鉱油留分を挙げることができる。しかし、なかでも、流動パラフィンのような不揮発性溶媒が好ましく、特に、凝固点が-15℃以下であり、40℃における動粘度が65cst以下の不揮発性溶媒が好ましく用いられる。

【0019】上記混練り物を調製するに際して、ポリオレフィン樹脂の割合が10重量%よりも少ないときは、得られる微多孔膜が強度において十分ではなく、他方、30重量%を越えるときは、均一な混練り物を得ることが困難となり、延いては、均一な多孔質構造を有する微多孔膜を得ることが困難となる。

【0020】本発明においては、上記ポリオレフィン樹脂を溶媒に溶解させてなる溶液を混練りするに際して、185℃を越える温度で混練りするときは、溶液の粘度が低すぎて、混練り物に十分なせん断力を作用させることができず、他方、混練温度が115℃よりも低いときは、上記ポリオレフィン樹脂を効果的に混練することができず、かくして、上記ポリオレフィン樹脂の混練りに

において、ポリオレフィン鎖の絡み合い、特に、超高分子量ポリオレフィン樹脂の重合体鎖の十分な絡み合いを得ることが困難である。

【0021】本発明においては、このような超高分子量ポリオレフィン樹脂のポリマー鎖の十分な絡み合いを得るために、前記ポリオレフィン樹脂と溶媒との溶液状混合物に高いせん断力を作用させつつ、混練りすることが好ましい。混練り時に、十分なせん断力を作用させることができないときは、特に、超高分子量ポリオレフィン樹脂のポリマー鎖の十分な絡み合いを得ることができないことがある。従って、本発明によれば、ポリオレフィン樹脂と溶媒との溶液状混合物の混練りには、通常、混合物に強いせん断力を与えることができるニーダや二軸押出機等が好ましく用いられる。

【0022】次いで、本発明によれば、このようにして得られたポリオレフィン樹脂と溶媒との混練り物をシートに成形した後、これを用いた溶媒の凝固点以下の温度、好ましくは、 $-10^{\circ}\text{C}$ から $-45^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度、好ましくは、 $-15^{\circ}\text{C}$ ～ $-40^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度に冷却し、ポリオレフィン樹脂を結晶化させて、通常、0.5～20 mm、好ましくは、1～15 mmの範囲の厚みのゲル状シートを得る。このように、混練り物をシートに成形するには、例えば、押出成形法が好ましく用いられる。

【0023】本発明によれば、上述したように、混練り物をシートに押出成形した後、これを冷却して、ゲル状シートとしてもよく、また、混練り物を冷却しながら、ゲル状シートに成形してもよい。後者の方法による場合、例えば、混練り物を予め冷却したロールで圧延してもよい。

【0024】本発明によれば、シートを冷却する際、得られるシートの表面層のみならず、シートの中心部まで、樹脂が微細に結晶化して、最終的に高強度、高空孔率で、均一、緻密な孔構造を有する微多孔膜を得ることができるように、シートを急冷することが好ましく、従って、その冷却速度は平均で $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上が好ましい。

【0025】次いで、本発明によれば、このようにして得られたゲル状シートを所定の条件に従って、圧延し、延伸し、脱溶媒した後、ヒートセット（熱固定）して、目的とする微多孔膜を得る。本発明においては、上記圧延と延伸の工程は、その順序は任意であるが、ここでは、便宜上、上記順序にて説明する。

【0026】本発明によれば、ゲル状シートは、 $100\sim125^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $115\sim120^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度にて、例えば、プレスやロールを用い、厚み0.1～3 mm、好ましくは、0.2～0.5 mmに圧延し、次いで、このようにして得られた圧延フィルムを上記と同じ範囲の温度にて、二軸延伸する。この二軸延伸は、逐次又は

同時二軸延伸する。

【0027】本発明において、圧延倍率及び延伸倍率は、それぞれ圧延又は延伸の処理の前後の厚み比から算出される面積倍率であり、本発明によれば、このような圧延倍率と延伸倍率の積にて総延伸倍率が定義される。

【0028】本発明によれば、総延伸倍率は50～400倍、好ましくは、100～300倍の範囲とすると共に、圧延倍率／延伸倍率比を1～15の範囲とする。総延伸倍率が50倍よりも小さいときは、ポリオレフィン樹脂が高度のマイクロフィブリル構造をとることができず、高強度を有する微多孔膜を得ることができない。他方、総延伸倍率を400倍よりも大きくすることは、装置上、困難である。

【0029】また、圧延倍率／延伸倍率比が1よりも小さいときは、延伸による歪みが解放されず、残留歪みとして微多孔膜中に残存するので、熱収縮率が大きい。他方、圧延倍率／延伸倍率比が15よりも大きくするときは、均一な延伸が困難となり、延いては、均一な微多孔膜を得ることができない。

【0030】ここで、本発明における「圧延」と「延伸」について詳しく説明する。「圧延」は、圧力によって変形を制御するのに対して、「延伸」は、歪みによって変形を制御するものである。本来、「圧延」と「延伸」は異なった形態での変形と考えられるが、シートの表面に格子模様の印を入れて「圧延」と「延伸」をそれぞれ行なった場合、いずれにおいても、上記格子模様はほぼ均等に広がるから、それらの変形挙動はいずれも同じである。そこで、本発明によれば、得られた微多孔膜の強度は、圧延倍率／延伸倍率比に影響されることなく、圧延倍率と延伸倍率との積、即ち、総延伸倍率のみにて決定されるので、膜強度を高くするには、総延伸倍率を大きくすればよい。

【0031】しかし、「圧延」と「延伸」は、変形過程、即ち、温度履歴と残留歪みの緩和時間が相違する。そこで、残留歪みが大きく影響する熱収縮率は、「圧延」と「延伸」とで異なり、圧延倍率／延伸倍率比を規定することによって残留歪みを緩和することが可能である。即ち、「圧延」は変形速度が遅く、歪みを緩和させながら変形（圧延）が進行しているのに対して、「延伸」は、「圧延」に比べて、変形速度が遅く、歪みを残したまま、変形（延伸）が進行する。このことは、延伸速度が遅いものほど、熱収縮率が小さくなることと同様である。従って、圧延倍率が高いものほど、換言すれば、より薄い厚みまで圧延するほど、変形速度が遅くなり、歪みを緩和させながら変形させることができ、熱収縮率を低下させることが可能となる。要すれば、圧延倍率を高くして、総延伸倍率を大きくすることによって、高強度化と低熱収縮性とを同時に実現することができる。

【0032】次いで、このように得られた延伸フィルム

を適宜の溶剤で洗浄して、フィルム中に残留する溶媒を除去して、多孔質フィルムとする。この脱溶媒処理に用いる溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類等の易揮発性のものが好ましく用いられる。これらの溶剤は、前記混練り物の調製に用いた溶媒に応じて適宜に選ばれる。延伸フィルム中に残留する溶媒を除去するには、例えば、延伸フィルムを溶剤に浸漬すればよい。

【0033】更に、本発明によれば、最終工程として、得られた微多孔膜の熱収縮性を一層小さくするために、加熱して、ヒートセット（熱固定）する。このヒートセットは、通常、微多孔膜の収縮を防止するために、微多孔膜の全周囲を固定して、加熱ロールに接触させたり、又は乾燥機内に放置して行なうのが好ましく、その温度は、通常、80～140℃の範囲であり、好ましくは、85～135℃の範囲であり、その時間は、通常、10秒乃至10分間の範囲である。本発明によれば、必要に応じて、ヒートセットを2段で行なってもよい。

【0034】このようにして、本発明によれば、厚み10～60μm、好ましくは、15～50μm、突き刺し強度が膜厚25μm当り、700gf以上、空孔率が30～60%であり、105℃で1時間加熱したときの熱収縮率が面積変化率で10%以下である微多孔膜を得ることができる。

#### 【0035】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。以下において、用いた樹脂の融点や、得られた多孔質フィルムの特性は、次のようにして評価した。

#### 【0036】融点

（株）セイコー電子工業製示差走査熱量測定装置（DSC-200）を用いて、昇温速度10℃/分にて測定し、オンセット温度を融点とした。

#### 重量平均分子量

ゲル浸透クロマトグラフ（ウォータース社製、GPC-150C）を用い、溶媒にオージクロロベンゼンを、また、カラムとしてShodex-80M（昭和電工

（株）製）を用いて温度135℃で測定した。データ処理は、TRC社製データ処理システムを用いて行なった。分子量はポリスチレンを基準として算出した。

#### 微多孔膜の厚み

1/10000mmシックネスゲージ及び微多孔膜の断面の1万倍走査電子顕微鏡写真から測定した。

#### 【0037】突き刺し強度

カトーテック（株）製圧縮試験機KES-G5を用いて、突き刺し試験を行なった。得られた荷重変位曲線から最大荷重を読み取り、突き刺し強度とした。針は、直径0.75mm、先端の曲率半径0.5mmのものを、

2cm/秒の速度で行なった。

#### 空孔率

フィルムの単位面積S当たりの重量W、平均厚みt及び密度dから下式にて算出した。

$$\text{空孔率 (\%)} = (1 - (10^4 \times W / S / t / d)) \times 100$$

#### 【0038】熱収縮率

微多孔膜を直径6cmの円板状に打抜き、無張力の状態で105℃のオープン中に1時間放置した後、コンピュータ及びスキャナを用いて加熱前後の画素数を測定し、次式によって熱収縮率（面積変化率）を算出した。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = (1 - (\text{加熱後の画素数} / \text{加熱前の画素数})) \times 100$$

【0039】以下において、超高分子量ポリエチレン樹脂は、重量平均分子量200万、融点134℃のものを、溶媒には、流動パラフィン（凝固点-15℃、40℃における動粘度59cst）を用いた。

#### 【0040】実施例1

超高分子量ポリエチレン樹脂15重量部を流動パラフィン85重量部に加え、スラリーとし、これを二軸押出機（シリンダー径40mm、L/D=42）に20kg/時の割合で供給し、160℃の温度で加熱し、溶解させて、混練り物とし、これを二軸押出機先端のTダイ（幅100mm、リップ厚み20mm）から160℃で厚み10mmのシートに押し出し、これを予め-15℃に冷却した金属板に挟み、冷却し、超高分子量ポリエチレン樹脂を結晶化させて、ゲル状シートを得た。

【0041】次いで、このゲル状シートを120℃の温度で厚みが0.3mmになるまでヒートプレスにて圧延（圧延倍率26.6倍）し、次いで、120℃の温度で縦横2.3×2.3倍に同時二軸延伸（延伸倍率4.21倍）した後、ヘプタンに浸漬して脱溶媒した。この後、得られた膜を134℃で20分間、ヒートセットして、本発明による微多孔膜を得た。この微多孔膜において、総延伸倍率は112倍、圧延倍率/延伸倍率比は6.32である。この微多孔膜の空孔率、突き刺し強度及び熱収縮率を表1に示す。

#### 【0042】実施例2

実施例1において、ゲル状シートを厚み0.5mmまで圧延（圧延倍率12.4倍）した後、縦横3.4×3.4倍に同時二軸延伸（延伸倍率8.95倍）した以外は、実施例1と同様にして、本発明による微多孔膜を得た。この微多孔膜において、総延伸倍率は111倍、圧延倍率/延伸倍率比は1.39である。この微多孔膜の空孔率、突き刺し強度及び熱収縮率を表1に示す。

#### 【0043】比較例1

実施例1において、ゲル状シートを厚み1.3mmまで圧延（圧延倍率6.2倍）した後、縦横4.8×4.8倍に同時二軸延伸（延伸倍率16.8倍）した以外は、実施例1と同様にして、比較例による微多孔膜を得た。この微多孔

膜において、総延伸倍率は104倍、圧延倍率／延伸倍率比は0.37である。この微多孔膜の空孔率、突き刺し強度及び熱収縮率を表1に示す。

#### 【0044】比較例2

実施例1において、ゲル状シートを厚み2.5mmまで圧延（圧延倍率3.9倍）した後、縦横6×6倍に同時二軸延伸（延伸倍率25.6倍）した以外は、実施例1と同様\*

\*にして、比較例による微多孔膜を得た。この微多孔膜において、総延伸倍率は99.8倍、圧延倍率／延伸倍率比は0.15である。この微多孔膜の空孔率、突き刺し強度及び熱収縮率を表1に示す。

#### 【0045】

##### 【表1】

	実 施 例		比 較 例	
	1	2	1	2
圧延倍率	26.6	12.4	6.2	3.9
延伸倍率	4.21	8.95	16.8	25.6
圧延倍率／延伸倍率比	6.32	1.39	0.37	0.15
空孔率(%)	40.1	45.2	46.7	42.9
突き刺し強度(gf) (膜厚25μm当り)	1029	1033	1047	1155
熱収縮率(%)	7.41	9.98	11.36	11.58

#### 【0046】

【発明の効果】以上のように、本発明の方法によれば、超高分子量ポリオレフィン樹脂を含むポリオレフィン樹脂を溶媒中で加熱、溶解させて、混練り物とし、これをゲル状シートに成形した後、圧延と延伸とを併用し、しかも、総延伸倍率を面積倍率にて50～400倍の範囲とすることによって、ポリオレフィン樹脂に高度のマイクロフィブリル構造をとらせて、高強度を達成し、併せて、圧延倍率／延伸倍率比を所定の範囲とすることによ

20※って、熱収縮率の小さい微多孔膜を得ることができる。

【0047】このように、本発明による微多孔膜は、強度にすぐれると共に、熱収縮率の小さいので、電池用セパレータとして好適に用いることができる。即ち、本発明による微多孔膜を電池用セパレータとして用いた場合、電池の内部温度が上昇しても、収縮率が小さいので、電極の内部短絡を防止することができ、電池の安全性を高めることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーム(参考)

// B 2 9 K 23:00

105:04

(72)発明者 山本 一成

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72)発明者 能見 俊祐

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

Fターム(参考) 4F074 AA15 AA17 CB31 CB43 CC02X  
CC03X CC07X CC29Y CC32Z  
DA08 DA49

4J002 BB031 BB032 BB051 BB052  
BB121 BB122 BB141 BB142  
BB171 BB172 GD00

5H021 BB01 BB04 BB05 BB13 CC00  
EE04 HH00 HH01 HH02 HH03  
HH06 HH07